

ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НА ТОНКИЕ СЛОИ ПОЛИМЕРОВ, НАНЕСЕННЫЕ НА МАССИВНЫЕ ПОДЛОЖКИ

В.С. Ковивчак^{1, 2)}, Ю.Г. Кряжев^{2, 3)}, Е.С. Мартыненко³⁾

¹⁾Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
пр. Мира, 55а, Омск, 644077, Россия, kvs@univer.omsk.su

²⁾Омский научный центр СО РАН, пр. Маркса, 15, Омск, 644024, Россия, carbonfibre@yandex.ru

³⁾Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, 644040, Омск, Россия

Проведено сравнительное исследование воздействия мощного ионного пучка наносекундной длительности на тонкие полимерные слои хлорированного поливинилхлорида и полиметилметакрилата, содержащие каталитическую добавку ферроцена. При воздействии мощного ионного пучка на хлорированный поливинилхлорид обнаружено образование на его поверхности субмикронных частиц с кристаллографической огранкой, состоящих преимущественно из углерода. Для хлорированного поливинилхлорида с добавкой ферроцена обнаружено образование на облученной поверхности массивов углеродных нановолокон с характерным диаметром 30-160 нм и длиной до 15 мкм. Обсуждены возможные механизмы образования различных углеродных наноструктур при воздействии мощного ионного пучка на слои хлорированного поливинилхлорида.

Введение

Структурные превращения в тонких слоях органических полимеров при различных видах термического воздействия [1,2] представляют интерес для формирования слоев наноструктурированного углерода, перспективных для применения в электронике. Термическое воздействие может быть реализовано за счет импульсного воздействия концентрированных потоков энергии, например, мощного протон-углеродного пучка наносекундной длительности.

Целью настоящей работы является исследование воздействия мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности на тонкие слои двух промышленно доступных полимеров, различающихся по механизму термодеструкции.

Основная часть

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои полимеров, растворимых в летучих органических растворителях: хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) и полиметилметакрилата (ПММА). Выбор ХПВХ обусловлен тем, что этот полимер легко подвергается дегидрохлорированию с образованием реакционноспособных полимеров с системой сопряжения, склонных к формированию углеродных структур [1]. В качестве каталитической добавки в полимеры использовали до 10 мас. % ферроцена ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). Слои ПММА и ХПВХ наносили из разбавленных растворов полимеров в летучих органических растворителях на подложки - монокристаллический кремний, натрий-силикатное стекло или ситалл СТ-50. Толщины полимерных пленок варьировались в диапазоне 0,5 – 15 мкм.

Облучение проводилось на ускорителе «Темп» ионным пучком (70% C^+ и 30% H^+) с $E=200$ кэВ, $\tau=60$ нс, в диапазоне плотностей тока $j=20\div150$ А/см². Морфологию поверхности и состав образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (JSM-6610LV, "JEOL" с энергодисперсионным анализатором Inca-350). На поверхность полимеров, имеющих низкую проводимость, перед электроно-

микропическим исследованием наносился тонкий (~ 10 нм) слой платины. Интерпретацию данных энергодисперсионного анализа (ЭДА), усредненных по облучаемой поверхности, проводили с учетом особенностей такого анализа для тонких пленок на массивных подложках.

Для используемого в работе смешанного пучка профиль энергосодержания складывается из энергосодержания ионов углерода (70%) и протонов (30%). С учетом характерных величин пробегов в исследуемых материалах ионов углерода (~ 0.7 мкм) и протонов (~ 2.5 мкм) и соотношения их в пучке, можно считать, что основная часть объемного энергосодержания обеспечивается ионами углерода, а протоны «удлиняют» хвост распределения энергии. С учетом малого времени ввода энергии (60 нсек), низкой теплопроводности полимеров и малой глубины энергосодержания можно ожидать значительного роста температуры поверхностного слоя, приводящего к плавлению и испарению части этого слоя.

Исходная поверхность изучаемых полимерных пленок является гладкой, хотя при электронномикроскопическом исследовании на ней видны небольшие выступы с характерным поперечным размером ~ 100 нм. Их формирование обусловлено способом нанесения слоя и неоднородным испарением растворителя из приповерхностного слоя полимера.

Однократное воздействие МИП с $j \sim 150$ А/см² на пленку ХПВХ без добавки ферроцена толщиной ~ 8 мкм, нанесенную на стеклянную подложку приводит к существенным изменениям ее морфологии (рис. 1). Наблюдается формирование, главным образом, раскрытых газовых пор различных размеров. Результаты рентгеновского микроанализа показывают, что в облученной области полимера атомарное содержание хлора уменьшается не менее, чем в ~ 1.4 раза. Более детальное исследование области открытой поры показало, что вокруг нее на поверхности наблюдаются частицы субмикронного размера, имеющие явно выраженную кристаллографическую огранку (рис. 2). Средний поперечный размер

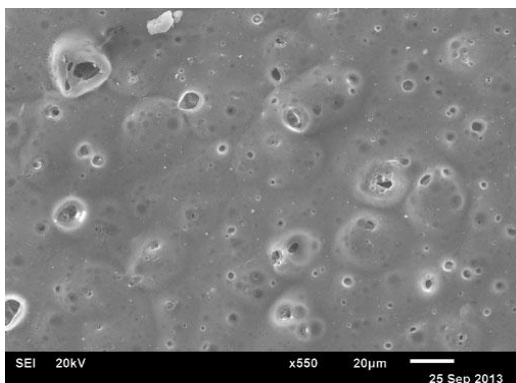


Рис. 1. Поверхность пленки ХПВХ на стеклянной подложке после воздействия МИП с $j=150 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$.

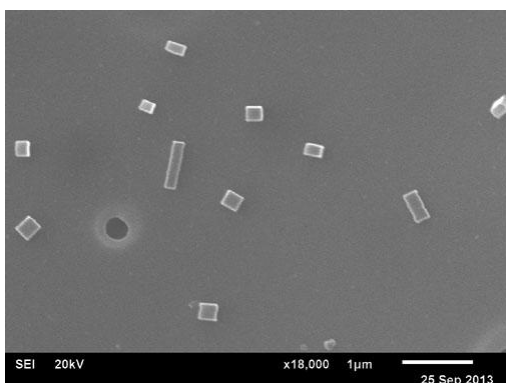


Рис. 2. Субмикронные частицы, сформированные вблизи пор на поверхности пленки ХПВХ на стеклянной подложке после воздействия МИП с $j=150 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$.

таких частиц составляет 180 нм. По данным ЭДА эти частицы состоят преимущественно из углерода и небольшого количества хлора. Однако с учетом того, что толщина этих частиц (примерно 150 нм) существенно меньше глубины генерации рентгеновского излучения электронами пучка, регистрируемый в этом случае хлор, с большой вероятностью, относится к нижележащему слою ХПВХ. Возможно, подобные частицы являются результатом формирования карбиноидных (полииновых) или алмазоподобных структур, ранее обнаруженных при воздействии лазерного излучения, соответственно, на ХПВХ [3] и на полифенилкарбин [4]. Наиболее вероятно формирование подобных частиц из паровой фазы при обратном осаждении продуктов термораспада полимера, как это ранее наблюдалось для формирования субмикронных частиц на оксиде олова при воздействии МИП [5].

Характер изменений поверхностной морфологии полимерных слоев, содержащих ферроцен, под действием МИП в большей степени зависит от свойств самого полимера. Согласно данным ЭДА исходный слой ХПВХ (с добавкой ферроцена) содержит 67.3 ат. % С, 28.9 ат. % Cl и 0.51 ат. % Fe. Соотношение углерода и хлора ($R_{C:Cl}$) составляет 1:0.43, а углерода и железа $R_{C:Fe} = 1:0.0076$. Слой на основе ПММА содержит 90.8

ат. % С, 8.3 ат. % О и 0.64 ат. % Fe, соотношение углерода и кислорода, железа соответственно составляет $R_{C:O} = 1:0.09$ и $R_{C:Fe} = 1:0.007$. Видно, что эти полимерные слои имеют близкие значения соотношения атомов углерода и железа.

Воздействие МИП с плотностью тока $\sim 30 \text{ A/cm}^2$ на слой ХПВХ, содержащий ферроцен, приводит к плавлению и, возможно, частичному испарению поверхностного слоя полимера. ЭДА показывает изменение соотношения углерода и хлора до $R_{C:Cl} = 1:0.098$, что свидетельствует о дехлорировании облученного слоя. Увеличение плотности тока пучка приводит к изменению поверхностной морфологии: в приповерхностном слое образуются мелкие поры, а также выступы с характерным поперечным размером $\sim 100 \text{ нм}$. При плотности тока пучка $\sim 100 \text{ A/cm}^2$ на облученной поверхности наряду с формированием субмикронных частиц наблюдается образование массивов волокон с диаметром от 30 до 200 нм (рис. 3) и длиной до 15 мкм. При этом происходит дальнейшее снижение концентрации хлора ($R_{C:Cl} = 1:0.059$), причем реальное содержание хлора в тонком облученном приповерхностном слое будет существенно ниже, поскольку значение $R_{C:Cl}$ в анализируемом слое представляет собой усредненную величину между поверхностным слоем и слоем полимера, лежащим на глубине, превышающей глубину пробега ионов углерода пучка.

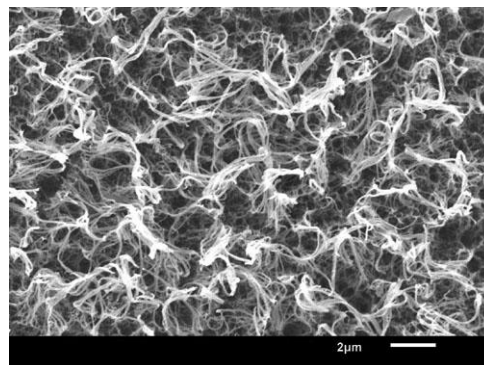


Рис. 3. Поверхность слоя ХПВХ с добавкой 10% ферроцена после воздействия МИП с $j=100 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$.

На поверхности слоя ПММА с добавкой ферроцена в используемом диапазоне плотностей тока пучка не было обнаружено, каких либо структурных образований, аналогичных наблюдаемым для ХПВХ с добавкой ферроцена. Воздействие МИП с плотностью тока $\geq 30 \text{ A/cm}^2$ на слой ПММА, содержащий ферроцен приводит к плавлению поверхностного слоя и образованию в нем пор (рис. 4). Характерный размер и поверхностная плотность пор зависят от величины плотности тока пучка и составляют $1,7 \text{ мкм}$ и $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (для 30 A/cm^2) и $3,4 \text{ мкм}$ и $2,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (для 100 A/cm^2). Выброс значительного количества газообразных продуктов связан, главным образом, с характерным для этого полимера процессом деполимеризации (термораспадом с выделением мономера – метилметакрилата).

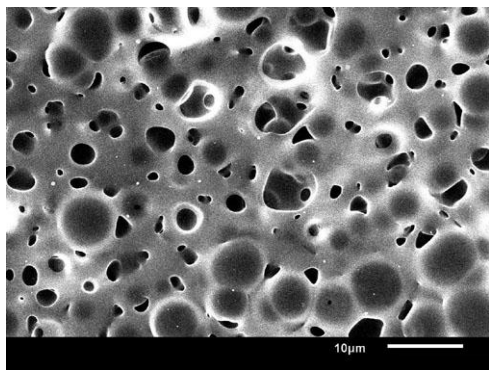


Рис. 4. Поверхность слоя ПММА с добавкой 10% ферроцена после воздействия МИП с $j=50 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$.

Наличие в слое ХПВХ ферроцена, имеющего температуру кипения 249°C и температуру разложения 470°C , приводит не только к дополнительному росту давления за счет газообразных продуктов разложения ферроцена, но и к образованию наночастиц железа, которые являются катализаторами для роста углеродных нановолокон. Газообразные углеродсодержащие продукты разложения ХПВХ, имеющие высокое давление вследствие малой длительности импульса облучения, по-видимому, и являются источником роста нановолокон. Учитывая, что при воздействии МИП в приповерхностном слое облученного материала могут возникать температуры достигающие $\sim 3000^\circ\text{C}$, можно ожидать, что в формировании нановолокон будут участвовать газообраз-

ные продукты распада обогащенных углеродом твердых остатков дегидрохлорирования ХПВХ.

Заключение

Воздействия МИП наносекундной длительности на тонкие слои хлорированного поливинилхлорида приводит к формированию на его поверхности субмикронных частиц с кристаллографической огранкой, состоящих преимущественно из углерода. Добавление в этот полимер ферроцена существенно меняет поверхностную морфологию облученного МИП слоя. На его поверхности образуются углеродные нановолокна с диаметром 30-160 нм и длиной до 15 мкм. Воздействие МИП на слой полиметилметакрилата, также содержащий ферроцен, приводит к образованию в полимере только пор различных размеров. Наблюдаемые особенности воздействия МИП на эти полимеры связаны с различием в механизмах их термораспада.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РНФ (проект 14-33-00018) в части изыскания новых подходов к синтезу углеродных материалов на основе хлорполимеров.

Список литературы

1. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С. // Химия твердого топлива. 2012. Вып. 5. С. 54-61.
2. Huang S.M., Lu Y.F., Sun Z., Luo X.F. // Surface and Coatings Technology. 2000. V. 125. P. 25-29.
3. Shimoyama M., Niino H., Yabe A. // Makromol. Chem. 1992. V. 193. P. 569.
4. Lu Y.F., Huang S.M., Sun Z. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 945.
5. Ковивчак В.С., Кривокубов О.В., Леонтьева Н.Н., Князев Е.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 22. С.1.

FEATURES OF INFLUENCE HIGH POWER ION BEAM ON THIN POLYMER LAYERS DEPOSITED ON MASSIVE SUBSTRATE

V.S. Kovivchak^{1, 2)}, Yu.G. Kryazhev^{2, 3)}, E.S. Martynenko³⁾

¹⁾Omsk State University, 55a, Mira pr., Omsk, 644077, Russia, kvs@univer.omsk.su

²⁾Omsk Scientific Center of SB RAS, 15, Marks pr., Omsk, 644024, Russia, carbonfibre@yandex.ru

³⁾Institute of Hydrocarbons Processing of SB RAS, 54, Neftezhavodskaya str., Omsk, 644040, Russia

The influence of high-power ion beam of nanosecond duration on thin polymer layers of chlorinated polyvinyl chloride and polymethyl methacrylate containing catalytic additives ferrocene was investigated. High power ion beam treatment of CPVC revealed the formation on the surface of submicron particles with the crystallographic faceting consisting mainly of carbon. The formation of carbon nanofiber arrays with a typical diameter of 30-160 nm and a length up to 15 μm on the surface of chlorinated polyvinyl chloride with the addition of ferrocene was observed. The possible mechanisms of the formation of carbon nanostructures under the influence of a high power ion beam on chlorinated polyvinyl chloride layers was discussed.